

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 4 月 29 日 (29.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/035173 A1(51) 国際特許分類: B01D 39/14, 39/16, 39/18,
39/20, A61L 9/00, 9/01, D21H 27/08

(21) 国際出願番号: PCT/JP2002/010765

(22) 国際出願日: 2002 年 10 月 16 日 (16.10.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 北越製紙株式会社 (HOKUETSU PAPER MILLS, LTD.) [JP/JP]; 〒940-0027 新潟県 長岡市 西蔵王三丁目 5 番 1 号 Niigata (JP). 日揮ユニバーサル株式会社 (NIKKI-UNIVERSAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒141-8563 東京都 品川区 大崎一丁目 6 番 3 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 坂爪 信之 (SAKADUME, Nobuyuki) [JP/JP]; 〒940-0027 新潟県 長岡市 西蔵王三丁目 5 番 1 号 北越製紙株式会社 研究所内 Niigata (JP). 楚山 智彦 (SOYAMA, Toshihiko) [JP/JP]; 〒940-0027 新潟県 長岡市 西蔵王三丁目 5 番 1 号 北越製紙株式会社 研究所内 Niigata (JP). 目黒 栄

子 (MEGURO, Eiko) [JP/JP]; 〒940-0027 新潟県 長岡市 西蔵王三丁目 5 番 1 号 北越製紙株式会社 研究所内 Niigata (JP). 磯前 和郎 (ISOMAE, Kazuro) [JP/JP]; 〒141-8563 東京都 品川区 大崎一丁目 6 番 3 号 日揮ユニバーサル株式会社内 Tokyo (JP). 五箇野 幹子 (GOKANO, Mikiko) [JP/JP]; 〒141-8563 東京都 品川区 大崎一丁目 6 番 3 号 日揮ユニバーサル株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 江崎 光史, 外 (ESAKI, Koushi et al.); 〒105-0001 東京都 港区 虎ノ門二丁目 8 番 1 号 虎の門電気ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国(国内): CN, JP, US.

(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

添付公開書類:

— 国際調査報告書
— 補正書・説明書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: AIR PURIFICATION FILTER AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 空気浄化用濾材およびその製造方法

(57) Abstract: It is intended to provide an air purification filter which has a high dry tensile strength, a high wet tensile strength in association with a high water resistance and a high water repellency and exhibits a bactericidal effect due to a gas phase reaction in a gas phase. Namely, an air purification filter having a high dry tensile strength, a high wet tensile strength (a high water resistance) and a high water repellency as well as a bactericidal effect which is obtained by blending a filter fiber having a functional group with a mixture of a modification enzyme which has an ionic polarity opposite to the ionic polarity of the whole filter fiber as described above and a bactericidal effect with an ionic synthetic resin binder having the opposite ionic polarity similar to the modification enzyme.

(57) 要約:

高常態引張強度および高い耐水性を示す高湿潤引張強度並びに高撥水性を有し、気相中での気相反応により殺菌性を有する空気浄化用濾材の提供。

この課題は、官能基を有する濾材繊維全体のイオン極性と対極するイオン極性を有し、かつ殺菌性を有する修飾酵素と、修飾酵素と同様に対極するイオン極性を有するイオン性合成樹脂バインダーとから成る混合物を上記濾材繊維に付与することで、高常態引張強度および高湿潤引張強度（高耐水性）並びに高撥水性を併せ持った、殺菌性を有する空気浄化用濾材によって解決される。

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/035173 A1

明細書

空気浄化用濾材およびその製造方法

発明が属する技術分野

本発明は、高撥水性および高耐水性を有し、気相中での気相反応により殺菌性を発揮する空気浄化用濾材およびその製造方法に関する。

従来技術

エアフィルタ用濾材は、主として空気中の塵、埃などの浮遊粒子、バクテリア等の微生物が付着した粉塵などを捕集する。従来のエアフィルタ用濾材では、濾材に捕集された微生物が粉塵中の栄養源をもとに増殖・飛散し、この状況が最近問題視されている。つまり微生物の二次汚染を引き起こす問題があった。そこで、最近、殺菌作用を有するエアフィルタを開発する試みがなされてきた。従来技術として、抗菌剤として銀錯イオンをバインダーで定着させた濾材が提案されている（例えば、特許文献1参照）。しかしながらこの技術の場合には、バインダーの劣化と共に銀自体の粉落が生じること、銀錯イオンが一回抗菌反応を起こした後に再度抗菌反応は起こらないため、抗菌性濾材としての当初の目的を果たさなくなる。そのことにより、新たに表面処理をする必要から、時間とコストが懸かり、濾材本来の機能が阻害されてしまう。更に銀自身が非常に高価なものであるという欠点を有している。

また、防カビ剤としてチアベンタゾール系薬剤および抗細菌剤として銀含有無機物粉末を含有するバインダー液をエアフィルタ用ガラス繊維の湿紙に含浸させて製造した抗菌エアフィルタ用濾紙が提案されている（例えば、特許文献2参照）。しかしこの場合には、チアベンタゾール系薬剤の揮発性が強いため、抗菌効果が時間とともに失われるという問題がある。また、銀含有無機物粉末もフィル

タに付与したバインダーの劣化によって、それ自体が粉落ちの原因となるという問題がある。

最近、酵素類を殺菌、静菌、抗菌手段とする技術も提案されている。従来技術として、殺菌性をもつ溶菌酵素を固定化に供する担体として、天然繊維または化学繊維あるいはこれらの混合繊維をウェット構成繊維として構成した不織布を用いることが提案されている（例えば、特許文献 3 参照）。

さらに、酵素固定化用担体として、セラミック、ガラス、あるいは有機高分子を多孔性膜状、繊維状、紡糸状、あるいは繊維状、紡糸状のものを編み上げた網目状、または粒子状にしたものが適当であると提案されている（例えば、特許文献 4 参照）。

しかしながら、これら両方の従来技術は、水を介在しなければ、殺菌性を発現させることができない液相中での液相反応であり、気相中での気相反応による殺菌性を問題とするものではなかった。

また、ガラス繊維を主体繊維とした撥水处理していない濾材繊維上に、酵素を固定化させ、高度な殺菌性を有している。例えば、シリカガラス繊維は、水酸基を繊維表面に有している為、酵素の固定化が可能であることが提案されている（例えば、特許文献 5 参照）。

この酵素固定化濾材において、撥水处理していない繊維を使用し酵素固定化を行なうため、耐水性並びに撥水性が弱くなる傾向にある。最近、湿度の高い雰囲気中使用することが多いファンコイル用フィルタ濾材やフィルタ加工時のシール剤の染み込み防止を始め、多くの分野で高耐水性（高湿潤引張強度）並びに湿気や濡れの水滴をはじく為の撥水性向上が要望されている。具体的には、通風時の湿度や屋外での使用による濡れに対する強度として MIL-F-51079C に規定されている測定法で常態引張強度が、濾材縦方向 0.45 kN/m 以上、横方向 0.35 kN/m 以上であり、湿潤引張強度が、濾材の横方向で 0.176

kN/m以上である。又、MIL-282に規定される撥水性が、508mm（水柱高）以上を同時に満足させる事が望まれている。これを達成するために、上記特許文献5の酵素固定化濾材に、撥水剤を付与することも考えられるが、この濾材の場合、酵素を繊維表面に完全に固定化するには、繊維表面に撥水処理をしていない事が前提となっており、また、酵素を固定化した後、撥水剤を使用して高撥水性を得ることは酵素の活性を損なうことから、高耐水性並びに高撥水性と高殺菌性を同時に満たすことは困難であった。

また、従来技術として、一般的なエアフィルタ用濾材の製造方法が提案されている（例えば、特許文献6参照）。ここで提案されている一般的なエアフィルタ用濾材の製造方法としては、濾材を構成するガラス繊維に、有機系合成樹脂バインダーとポリイソシアネート化合物および撥水剤の溶液を付着、乾燥する方法であり、十分な濾材強度（常態引張強度および湿潤引張強度）を得ることができる。

しかし、上記製造方法に準じて、エアフィルタ用濾材繊維を脱水形成後、単に有機系合成樹脂バインダーとポリイソシアネート化合物および撥水剤の溶液中に酵素を混合し、該混合物を単に濾材繊維上に付与した場合は、十分な濾材強度（常態引張強度および湿潤引張強度）が得られない。単に、従来技術の模倣では、合成樹脂バインダーが、酵素をバインダー被膜内に取り込むため、酵素を取り込んだ部分は濾材繊維間の定着が不均一状態となり、繊維間の結合強度発現が阻害される。結果として常態引張強度および湿潤引張強度の低下を招いてしまう。かつ、酵素は合成樹脂バインダーの被膜内に埋没されると共に、バインダーが繊維と酵素の結合力を阻害するため、酵素は濾材繊維上で不均一な定着状態となり、殺菌性が失われる。

特許文献1： 特開2000-288323号公報（第3頁左欄）

特許文献2： 特開平8-144199号公報（第2頁左欄～第3頁右欄）

特許文献3： 特開昭60-49795号公報（第1～2頁）

特許文献4： 特開平2-4116号公報（第1～2頁，第1～3図）

特許文献5： WO98/04334号公報（第3頁左下欄～第4頁右上欄）

特許文献 6 : 特開平 9 - 2 2 5 2 2 6 号公報 (第 2 頁右欄 ~ 第 3 頁右欄)

発明が解決しようとする課題

従って、本発明の課題は、微生物に対する殺菌・静菌性を向上させ、かつ常態引張強度および耐水性を示す湿潤引張強度並びに撥水性をも向上させる、空気浄化用の酵素固定化濾材を提供することであった。

課題を解決するための手段

この課題は、官能基を有する濾材繊維全体のイオン極性と対極するイオン極性を有し、且つ殺菌性を有する修飾酵素と、修飾酵素と同様に対極するイオン極性を有するイオン性合成樹脂バインダーとから成る混合物を上記濾材繊維に付与することで、殺菌性を有する空気浄化用濾材によって解決される。この濾材は耐水性並びに撥水性も優れている。

本発明に係るエアフィルタ用濾材繊維としては、フィルタとしての機能を果たし、官能基を有する繊維であれば特に制限は無いが、官能基を有する濾材繊維が、ボロン・シリカガラス繊維、アルキルアミンガラス繊維、シリカアルミナ繊維、レーヨン繊維、綿繊維、麻繊維、毛繊維、ポリアミド繊維、ポリビニルアルコール繊維、アセテート繊維、ポリアクリルアミド繊維あるいはその共重合物のうち少なくとも 1 種からなる繊維が好ましい。

本発明において用いられる濾材繊維が有する官能基は、アニオン極性を有する水酸基およびカルボキシル基、カチオン極性を有するアミノ基およびイミノ基のうちの少なくとも 1 種の官能基であるのが好ましい。

修飾酵素とイオン性合成樹脂バインダーとを混合物として使用する時、同一の極性の場合には干渉作用を起こさず安定した状態の混合物として存在する。一方、極性の異なる場合には両物質は干渉作用を起こして新たな化合物を作り、混合物として安定して共存できない。従って本発明で使用する両物質は同一イオン極性を有する必要がある。

濾材繊維の官能基に固定化する修飾酵素の大部分はアミノ基とカルボキシル基その他の基を複数持っている。極性状態は pH (水素イオン濃度) などの外部環境により大きく変わる。最適 pH の幅は広い場合も狭い場合もあり、修飾酵素毎

に異なる範囲を持つ。場合によってはpH調整することによって、濾材繊維に対して対極するイオン極性を持った修飾酵素は該濾材繊維に対して化学結合、即ち共有結合またはイオン結合をし易く、かつ繊維との強固な結合をもたらす。

かかる修飾酵素としては、臭化N置換カルバマート、臭化N置換イミドカルボナート、臭化アセチルとトリアセチルセルロース、ジメチルアミノエチル、ジエチルアミノエチル、プロタミン、ポリエチレンイミン、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、ポリリジン、ポリオルニチン、デキストラン、デキストラン硫酸、デキストリンおよびコンドロイチン硫酸の内から選ばれる少なくとも1種の修飾酵素が好ましい。

本発明において用いられる修飾される酵素は特に制限はないが β -1,3-グルカナーゼ、キチナーゼ、リゾチーム、プロテアーゼ、グリコシラーゼ、 β -ガラクトシダーゼ、エンド- β -N-アセチルグルコサミニダーゼおよびエンドリシンの内から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

バインダーは繊維と繊維を結び付け濾材の形に仕上げるのが主目的であり、濾材製造には必要不可欠である。

濾材繊維のイオン極性と対極するイオン極性を有する本発明で使用されるイオン性合成樹脂バインダーはカチオン性合成樹脂バインダーまたはアニオン性合成樹脂バインダーである。カチオン性合成樹脂バインダーは微カチオンから強カチオンのものであり、アニオン性合成樹脂バインダーは微アニオンから強アニオンのものである。

カチオン性合成樹脂バインダーは、アクリル樹脂、例えばライトエポック^(R) BX-71（製造元：共栄社化学（株））、ウレタン樹脂、例えばスーパーフレックス^(R) 600（製造元：第一工業製薬（株））、酢酸ビニル樹脂、例えばモビニール^(R) 350（製造元：クラリアントポリマー（株））、SBR樹脂、例えばセメンテックス^(R) C220T（製造元：オバナヤ・セメンテックス（株））、エポキシ樹脂、例えばサンタックス^(R) P-5500（製造元：三井化学（株））、ポリビニルアルコール樹脂、例えばC-506（製造元：（株）クラレ）であり、これらのカチオン性合成樹脂バインダーを少なくとも1種を用いる。

アニオン性合成樹脂バインダーは、アクリル樹脂、例えばボンコート^(R) AN155（製造元：大日本インキ化学工業（株））、ウレタン樹脂、例えばスーパーフレックス^(R) 700（製造元：第一工業製薬（株））、酢酸ビニル樹脂、例

例えばモビニール^(R) 303（製造元：クラリアントポリマー（株））、SBR樹脂、ラックスター^(R) 7300A（製造元：大日本インキ化学工業（株））、エポキシ樹脂、例えばディックファイン^(R) EN-0270（製造元：大日本インキ化学工業（株））、ポリビニルアルコール樹脂、例えばKL-318（製造元：（株）クラレ）であり、これらのアニオン性合成樹脂バインダーを少なくとも1種を用いる。

上記イオン性合成樹脂バインダーと修飾酵素を組み合わせる使用することによって単独では困難であった常態引張強度および耐水性を示す湿潤引張強度並びに撥水性に関する効果が顕著に発現することが判明した。

使用する濾材繊維の官能基が水酸基やカルボキシル基のようなアニオン極性を有する場合は、カチオン性合成樹脂バインダーを使用するのが最適である。また、使用する濾材繊維の官能基がアミノ基のようなカチオン極性を有する場合、アニオン性合成樹脂バインダーが最適の組み合わせとなる。この組み合わせが本発明の酵素固定化濾材の製造法の一つの態様である。

上述のイオン性合成樹脂を選定する場合は、使用する濾材繊維の官能基が水酸基やカルボキシル基のようなアニオン極性を有する場合は、カチオン性合成樹脂バインダーを選択することが最適である。

また、使用する濾材繊維の官能基がアミノ基のようなカチオン極性を有する場合には、アニオン性合成樹脂バインダーを選択することが最適である。

また上記のアニオン極性を有する繊維とカチオン極性を有する繊維を混合して使用する場合は、混合比率の多い繊維にあわせて修飾酵素並びにイオン性合成樹脂バインダーを選択することが不可欠である。

また、上記の合成樹脂バインダーと修飾酵素で不足な場合は、濾材の撥水性を補う目的で、撥水剤を使用することができる。特にフッ素系撥水剤は、撥水性だけでなく撥油性を濾材にもたせるので、より高い撥水性、並びに撥油性をもたせるには非常に有効な手段である。

しかしながら、撥水剤を多量に付与すると修飾酵素の殺菌性を低下させるため、殺菌性としての殺菌率が99.9%以上を保持するには、撥水剤付与量を必要最小限にとどめておくことが望ましい。

撥水剤の付与は、濾材重量に対して、0.1重量%以下、好ましくは0.08重量%以下である。

また、本発明のイオン性合成樹脂バインダーに加え、ポリビニルアルコール繊維、オレフィン系繊維等に代表される内添用繊維状バインダーを併用することは、本発明の効果を阻害しないため、何ら問題無い。

実用上の経済的観点から見た、本発明の酵素固定化濾材の製造法の実施態様を下記に示す。

使用する濾材繊維は、目的とする濾材の圧力損失、捕集性能、目付重量等の物理的性状を考慮して最適な繊維径を配合する。例えば、HEPA濾材の1例の場合、平均繊維径 $3\mu\text{m}$ 以下の極細ガラス繊維95%とチョップドストランドガラス繊維5%を配合したものを使用する。また、中性能濾材の1例の場合、平均繊維径 $3\mu\text{m}$ 以下の極細ガラス繊維50%とチョップドストランドガラス繊維50%を配合したものを使用する。

次に修飾酵素の極性と同一イオン極性を有するバインダーは互いに相容性があり干渉し難い特性がある。この特性を利用して目的とする濾材の繊維径配合スラリーを調成した後に、湿式抄紙機を用いてスラリーを脱水形成した湿紙またはこれを乾燥した乾紙に、修飾酵素とイオン性合成樹脂バインダーとの混合物（溶液状態または懸濁状態を意味する）、場合によっては撥水剤も含有する混合物（溶液状態または懸濁状態を意味する）を付与することが、濾材繊維に均一な修飾酵素の固定化とバインダーの均一付着を可能にする。

ここで湿紙とは水分含有量が10%~90%、好ましくは20~80%であるものであり、乾紙とは水分含有量が10%より少ないものを言う。修飾酵素とイオン性合成樹脂バインダーとの混合物の湿紙または乾紙への付与は、次の抄紙工程、例えば脱水および／または洗浄および／または乾燥の各工程の前に行なうのが好ましいが、修飾酵素とイオン性合成樹脂バインダーとの混合物を付与した乾紙に適用し、洗浄し、そして再度乾燥してもよい。

修飾酵素並びにイオン性合成樹脂バインダーの付与方法としては、これらに浸漬する方法、噴霧による方法、ロール転写による方法等が上げられる。

また、乾燥方法としては、シリンドラードライヤー、ヤンキードライヤー、スルードライヤー、ロータリードライヤー、赤外線ドライヤーなどの乾燥機を用いることができる。また、2種類以上の乾燥機を使用し、本発明の濾材を乾燥することとは何ら差し支えない。

本発明の方法の一つの実施形態を以下に示す。目的とする濾材の繊維径を持つ

配合スラリーを調成し、その後に湿式抄紙機を用いてそのスラリーから脱水形成した湿紙を製造し、この湿紙を修飾酵素とイオン性合成樹脂バインダーとを含有する水溶液に浸漬、脱水、場合によっては水洗を行い、ロータリードライヤーで乾燥する。

この乾燥工程において、高殺菌性と高常態引張強度および高湿潤引張強度並びに高撥水性を同時に発現させる為には、濾材繊維の官能基と修飾酵素との化学結合、即ち共有結合またはイオン結合等による最適に固定化するために、最適な反応時間および温度範囲並びに最適な修飾酵素量およびバインダー量が重要である。

検証の結果、乾燥工程の温度が80℃未満では、濾材繊維と修飾酵素との化学結合による修飾酵素の固定化が実用上完全に進行せず、バインダーの固化による強度発現が起きないので、湿潤引張強度並びに撥水性の発現が生じない。また、乾燥温度が220℃より高い場合には、高常態引張強度および高湿潤引張強度並びに高撥水性は達成されるが、修飾酵素の殺菌性が低下してしまう。従って、乾燥工程の温度は80℃～220℃、好ましくは100℃～200℃である。

イオン性合成樹脂バインダーの量は乾燥後の濾材に対して、0.1重量%より少ない場合は、実用上の効果が得られない。また、10.0重量%より多くなると濾材の圧力損失が上昇し、濾材としての捕集性能等の物理的性状が低下すると同時にバインダーに修飾酵素の一部が被膜され殺菌性が低下してしまう。従って、適量は0.1～10.0重量%、好ましくは0.5～7.0重量%である。

同様に、修飾酵素の量は乾燥後の濾材に対して、0.01重量%より少ない場合は、実用上の効果が得られない。上限値は使用濾材繊維外表面の官能基数に対して等モル（例えば官能基の数が多いポロン・シリカガラス繊維で4.0重量%）、これより多く使用しても官能基の数以上は濾材繊維に固定化しない。従って、適量は0.01重量%以上、好ましくは0.05重量%以上である。

本発明は、修飾酵素とイオン性合成樹脂バインダーを組み合わせることによって製造することにより、濾材の殺菌性と捕集性能を低下させることなく、高常態引張強度および高湿潤引張強度並びに高撥水性を同時に満足させることが可能になった。これにより、今まで使用することが困難であった高湿度雰囲気等でも使用することが可能となった。本発明のこの殺菌性を有する空気浄化用濾材を用いることにより、空気中に浮遊する細菌や真菌等の微生物を濾材に捕集後、空気中

の絶対湿度 100 ppm 以上の環境でも微生物の細胞壁を構成するグリコシド、アミド、ペプチド等が加水分解反応により切断され、その切断された細胞壁の部分から浸透圧により破裂し、死滅に至る。このメカニズムが結果的には殺菌・静菌・除菌となり、フィルタ上で捕集された微生物の増殖・飛散を防止し二次汚染を防ぐことが可能となる。

このような二次汚染を防止するエアフィルタ用濾材は、エアフィルタを必要とする業務用および一般家庭用の様々な場合において用いることができる。特に、食品工場、飲料水工場、製薬工場、動物実験施設、病院施設、半導体施設、バイオ施設等の業務用に最適である。

以下に、実施例、比較例および試験例によって本発明をさらに詳しく説明する。ただし、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

実施例

実施例 1:

アニオン極性を有する官能基として水酸基をもつ平均繊維径 3 μm 以下の極細ガラス繊維 95% と平均繊維径 9 μm のチョップドストランドガラス繊維 5% をパルパーにて、pH 3.5 の酸性水 1 m^3 を用いて 0.4% 濃度で離解し、スラリーを調成した。これらのスラリーから湿式抄紙機を用いて湿紙を脱水形成した。この湿紙に、乾燥後の濾材重量に対し臭化 N 置換カルバマートにより修飾された β -1,3-グルカナーゼ 3 重量% を含む修飾酵素、並びにカチオン性合成樹脂バインダー（ライトエポック BX-71 共栄社化学（株）製）3 重量% を付与するように pH 4.5 弱酸性の水溶液状態で含浸調製した。その後脱水し、120 $^{\circ}\text{C}$ のロータリードライヤーで乾燥し、目付重量 63 g/m^2 の HEPA 濾材 1A を得た。

実施例 2:

アニオン極性を有する官能基として水酸基をもつ平均繊維径 3 μm 以下の極細ガラス繊維 95% と平均繊維径 9 μm のチョップドストランドガラス繊維 5% をパルパーにて、pH 3.5 の酸性水 1 m^3 を用いて 0.4% 濃度で離解し、スラリーを調成した。これらスラリーから湿式抄紙機を用いて湿紙を脱水形成した。この湿紙をロータリードライヤーにて乾燥し、水分 1.0% の乾紙を得た。この乾紙に、乾燥後の濾材重量に対し臭化 N 置換カルバマートにより修飾された β -1,3-グルカナーゼ 3 重量% を含む修飾酵素、並びにカチオン性合成樹脂バイ

ンダー（ライトエポック B X-7 1 共栄社化学（株）製）3 重量％を付与するように pH 4.5 弱酸性の水溶液状態で含浸調製した。その後、脱水・洗浄し、120℃のロータリードライヤーで乾燥し、目付重量 63 g/m² の濾材 2 A を得た。

実施例 3：

アニオン極性を有する官能基として水酸基をもつ平均繊維径 3 μm 以下の極細ガラス繊維 50％と平均繊維径 9 μm のチョップドストランドガラス繊維 50％をパルパーにて、pH 3.5 の酸性水 1 m³ を用いて 0.4％濃度で離解し、スラリーを調成した以外は、実施例 1 と同様にして、目付重量 63 g/m² の中性能濾材 3 A を得た。

実施例 4：

実施例 1 において、濾材重量に対しフッ素系撥水撥油剤（ライトガード FRG-1 共栄社化学（株））を修飾酵素およびカチオン性合成樹脂バインダーと同時に 0.03 重量％付与した以外は、実施例 1 と同様にして、目付重量 63 g/m² の HEP A 濾材 4 A を得た。

実施例 5：

アニオン極性を有する官能基として水酸基をもつ平均繊維径 17 μm のレーヨン繊維（3.3 Dtex×5 mm カット品 ダイワポウレイヨン（株）製）100 重量％をパルパーにて、pH 3.5 の酸性水 1 m³ を用いて 0.4％濃度で離解し、スラリーを調成した以外は実施例 1 と同様にして、目付重量 63 g/m² の中性能濾材 5 A を得た。

実施例 6：

アニオン極性を有する官能基として水酸基をもつ平均繊維径 3 μm 以下の極細ガラス繊維 95％と平均繊維径 9 μm のチョップドストランドガラス繊維 5％をパルパーにて、pH 3.5 の酸性水 1 m³ を用いて 0.4％濃度で離解し、スラリーを調成した。これらのスラリーから湿式抄紙機を用いて湿紙を脱水形成した。この湿紙に、乾燥後の濾材重量に対しポリアリルアミンにより修飾されたプロテアーゼ 1.5 重量％を含む修飾酵素、ポリアリルアミンにより修飾された β-1,3-グルカナーゼ 1.5 重量％を含む修飾酵素、並びにカチオン性合成樹脂バインダー（ライトエポック B X-7 1 共栄社化学（株）製）3 重量％付与するように pH 4.5 弱酸性の水溶液状態で含浸調製した。その後、脱水し、120

℃のロータリードライヤーで乾燥し、目付重量 63 g/m^2 のH E P A濾材 6 Aを得た。

実施例 7 :

アニオン極性を有する官能基として水酸基をもつ平均繊維径 $3 \mu\text{m}$ 以下の極細ガラス繊維 95%と平均繊維径 $9 \mu\text{m}$ のチョップドストランドガラス繊維 5%をパルパーにて、pH 3.5の酸性水 1 m^3 を用いて0.4%濃度で離解し、スラリーを調成した。これらのスラリーから湿式抄紙機を用いて湿紙を脱水形成した。この湿紙に、乾燥後の濾材重量に対しポリオルニチンにより修飾されたプロテアーゼ1重量%を含む修飾酵素、ポリオルニチンにより修飾された β -1,3-グルカナーゼ1重量%を含む修飾酵素、ポリオルニチンにより修飾されたリゾチーム1重量%を含む修飾酵素、並びにカチオン性合成樹脂バインダー（ライトエポックBX-71 共栄社化学（株）製）3重量%付与するようにpH 4.5弱酸性の水溶液状態で含浸調製した。その後脱水し、 120°C のロータリードライヤーで乾燥し、目付重量 63 g/m^2 のH E P A濾材 7 Aを得た。

実施例 8 :

カチオン極性を有する官能基としてアミノ基をもつ平均繊維径 $30 \mu\text{m}$ のイオン交換繊維（I E F - W A ニチビ（株））100%をパルパーにて、pH 8.5の弱アルカリ水 1 m^3 を用いて0.4%濃度で離解し、スラリーを調成した。これらのスラリーから湿式抄紙機を用いて湿紙を脱水形成した。この湿紙に、乾燥後の濾材重量に対しポリオルニチンにより修飾された β -1,3-グルカナーゼ修飾酵素3重量%を含む修飾酵素、並びにアニオン性合成樹脂バインダー（ボンコートAN-155 大日本インキ化学工業（株））3重量%付与するようにpH 8.5弱アルカリ性の水溶液状態で含浸調製した。このpH調整によって、修飾酵素はアニオン極性を示す。その後、脱水し、 120°C のロータリードライヤーで乾燥し、目付重量 63 g/m^2 の中性能濾材 8 Aを得た。

実施例 9 :

実施例 1において、修飾酵素を濾材重量に対し、0.02重量%とした以外は、実施例 1と同様にして、目付重量 63 g/m^2 のH E P A濾材 9 Aを得た。

実施例 10 :

実施例 1において、カチオン性合成樹脂バインダーを濾材重量に対し、6重量%にした以外は、実施例 1と同様にして、目付重量 63 g/m^2 のH E P A濾材

10 A を得た。

実施例 11 :

実施例 1 において、アニオン極性を有する官能基として水酸基をもつ平均繊維径 $3 \mu\text{m}$ 以下の極細ガラス繊維 70 % とカチオン極性を有するアミノ基を有する平均繊維径 $30 \mu\text{m}$ のイオン交換繊維 30 % をパルパーにて混合した以外は、実施例 1 と同様にして、目付重量 63 g/cm^2 の HEP A 濾材 11 A を得た。

比較例 1 :

実施例 1 において、付与する修飾酵素混合物を除いた以外は、実施例 1 と同様にして目付重量 63 g/m^2 の HEP A 濾材 1 X を得た。

比較例 2 :

実施例 1 において、付与するカチオン性合成樹脂バインダーを除いた以外は、実施例 1 と同様にして目付重量 63 g/m^2 の HEP A 濾材 2 X を得た。

比較例 3 :

実施例 1 において、付与するカチオン性合成樹脂バインダーの代わりにノニオン性合成樹脂バインダー (MD-61 日本 NSC (株) 製) を使用した以外は、実施例 1 と同様にして目付重量 63 g/m^2 の HEP A 濾材 3 X を得た。

比較例 4 :

実施例 1 において、修飾酵素 3 重量 % とカチオン性合成樹脂バインダー 3 重量 % を付与する工程に、撥水撥油剤 (ライトガード FRG-1 共栄社化学 (株)) 3 重量 % を加えた以外は実施例 1 と同様にして目付重量 63 g/m^2 の HEP A 濾材 4 Y を得た。

比較例 5 :

比較例 4 において付与するカチオン性合成樹脂バインダーの代わりにノニオン性合成樹脂バインダー (MD-61 日本 NSC (株) 製) を使用した以外は、比較例 4 と同様にして目付重量 63 g/m^2 の HEP A 濾材 5 Y を得た。

比較例 6 :

実施例 5 において、付与する修飾酵素を除いた以外は、実施例 5 と同様にして目付重量 63 g/m^2 の中性能濾材 6 X を得た。

比較例 7 :

実施例 5 において、付与するカチオン性合成樹脂バインダーを除いた以外は、実施例 5 と同様にして目付重量 63 g/m^2 の中性能濾材 7 X を得た。

比較例 8 :

実施例 5 において、付与するカチオン性合成樹脂バインダーの代わりにノニオン性合成樹脂バインダー (MD-61 日本 NSC (株) 製) を使用した以外は、実施例 5 と同様にして目付重量 63 g/m^2 の中性能濾材 8 X を得た。

比較例 9 :

実施例 6 において、付与するカチオン性合成樹脂バインダーの代わりにノニオン性合成樹脂バインダー (MD-61 日本 NSC (株) 製) を使用した以外は、実施例 6 と同様にして目付重量 63 g/m^2 の HEP A 濾材 9 X を得た。

比較例 10 :

実施例 6 において、付与するカチオン性合成樹脂バインダーの代わりにアニオン性合成樹脂バインダー (ボンコート AN-155 大日本インキ化学工業 (株) 製) を使用した以外は、実施例 6 と同様にして目付重量 63 g/m^2 の HEP A 濾材 10 X を得た。

比較例 11 :

実施例 7 において、乾燥工程のロータリードライヤーの温度を 120°C から 50°C に変更した以外は、実施例 7 と同様にして目付重量 63 g/m^2 の HEP A 濾材 11 X を得た。

比較例 12 :

実施例 7 において、乾燥工程のロータリードライヤーの温度を 120°C から 230°C に変更した以外は、実施例 7 と同様にして目付重量 63 g/m^2 の HEP A 濾材 12 X を得た。

比較例 13 :

実施例 8 において、付与するアニオン性合成樹脂バインダーの代わりにノニオン性合成樹脂バインダー (MD-61 日本 NSC (株) 製) を使用した以外は、実施例 8 と同様にして目付重量 63 g/m^2 の中性能濾材 13 X を得た。

試験法 1 : 撥水性

MIL-282 に準拠して測定を行った。

試験法 2 : 常態引張強度と湿潤引張強度

MIL-F-51079C に準拠して測定を行った。

試験法 3 : 圧力損失

有効面積 100 cm^2 の濾紙に面風速 5.3 cm/秒 で通過させた時の差圧を

マノメーターを用いて測定した。

試験法4 : 0.3 μm DOP捕集効率

レーザーパーティクルカウンターを用いて、ラスキンノズルで発生させた多分散DOP粒子を含む空気を有効面積100 cm^2 の濾紙に面風速5.3 $\text{cm}/\text{秒}$ で通過させた時のDOP捕集効率を測定した。なお対象粒径0.3 μm とした。

試験法5 : PF値

濾材の濾過性能の指標となる値で、圧力損失とDOP捕集効率の測定に基づき、式1より求めた。なお、PF値の数値の高いものが濾材性能が良好のものと判断される。

式1 :

$$\text{PF値} = \left[\text{LOG}_{10} \left\{ (100 - \text{DOP捕集効率}) / 100 \right\} \times (-100) \right] / (\text{圧力損失} / 9.81)$$

試験法6 : 殺菌性

カットサンプルからランダムに面積25 cm^2 (5 × 5 cm) をカッティングし、これを試験片とする。

この試験片に試験法Aにはルテウス (*Micrococcus luteus*) 菌、試験法Bには枯草菌 (*Bacillus subtilis*)、試験法Cには黄色ブドウ球菌 (*Staphylococcus aureus*) を散布し、散布菌の殺菌率を百分率で求める。試験法の概要を以下に説明する。

(1) ハートインフュージョン液体培地で培養し、遠心分離・洗浄して調製した菌体水溶液 (濃度: $1 \times 10^7 \text{CFU}/\text{filter}$) を評価に供する必要枚数全てのろ紙上に分散滴下する。

(2) 上記ろ紙をバイオセフティキャビネット内で規定時間自然乾燥後、リン酸緩衝溶液を使用し、振動ミキサー (もしくは、ストマッカー) で菌を抽出する。

(3) 抽出した原液および希釈液を標準寒天培地に移植する。

(4) 35℃で48時間培養後、コロニー数を計測し、生存菌数を算出する。

結果 1 :

	1A	2A	3A	1X	2X	3X
原料繊維	水酸基を有するガラス繊維	水酸基を有するガラス繊維	水酸基を有するガラス繊維	水酸基を有するガラス繊維	水酸基を有するガラス繊維	水酸基を有するガラス繊維
	湿紙	乾紙	湿紙	湿紙	湿紙	湿紙
	HEPA濾材	HEPA濾材	中性能濾材	HEPA濾材	HEPA濾材	HEPA濾材
バインダー	カチオン性	カチオン性	カチオン性	カチオン性	無し	ノニオン性
酵素	修飾酵素	修飾酵素	修飾酵素	無し	修飾酵素	修飾酵素
圧力損失 Pa	285	288	38	285	282	280
0.3 μ mDOP捕集効率 %	99.9914	99.9927	73.00	99.9914	99.9912	99.9911
PF値	14.0	14.1	14.2	14.0	14.1	14.2
撥水性 mm(水柱高)	550	560	520	50	220	80
常態引張強度 kN/m	1.27	1.26	1.45	0.64	0.01以下	0.25
湿潤引張強度 kN/m	0.42	0.43	0.41	0.10	0.01以下	0.10
殺菌率 %	試験法A	99.99以上	99.99以上	99.99以上	効果無し	99.99以上
	試験法B	99.99以上	99.99以上	99.99以上	効果無し	99.99以上
	試験法C	99.99以上	99.99以上	99.99以上	効果無し	99.99以上

アニオン極性を有する官能基として水酸基をもつガラス繊維に対してカチオン極性を有する修飾酵素およびカチオン性合成樹脂バインダーを使用した実施例 1、2 および 3 の濾材 1A、2A および 3A の場合には、A～C の菌に対して、殺菌率 99.99% 以上の殺菌性、および 0.42、0.43 および 0.41 kN/m の湿潤引張強度が達成されている。しかし、修飾酵素を使用していない比較例 1 の濾材 1X の場合には殺菌性が全くなく、撥水性および湿潤引張強度も著しく悪く、バインダーを使用せずに修飾酵素だけを使用した濾材 2X の場合には湿潤引張強度が 0.01 以下であり、ノニオン性合成樹脂バインダーを使用した濾材 3X では撥水性が悪く、かつ殺菌率も 99% と充分ではない。以上の結果から、実施例 1 の濾材 1A が実証する通り、アニオン極性を有する官能基として水酸基をもつガラス繊維に対してカチオン極性を有する修飾酵素とカチオン性合成樹脂バインダーの混合物を使用した場合には高い殺菌率の他に、撥水性、常態引張強度、湿潤引張強度のすべてに於いて顕著な効果が得られることが判る。

結果 2 :

	1A	4A	4Y	3X	5Y
原料繊維	水酸基を有するガラス繊維 湿紙	水酸基を有するガラス繊維 湿紙	水酸基を有するガラス繊維 湿紙	水酸基を有するガラス繊維 湿紙	水酸基を有するガラス繊維 湿紙
HEPA濾材	HEPA濾材	HEPA濾材	HEPA濾材	HEPA濾材	HEPA濾材
バインダー	カチオン性	カチオン性	カチオン性	ノニオン性	ノニオン性
酵素	修飾酵素	修飾酵素	修飾酵素	修飾酵素	修飾酵素
撥水剤	無し	0.03重量%	3.0重量%	無し	3.0重量%
圧力損失 Pa	285	291	286	280	281
0.3 μ mDOP捕集効率 %	99.9914	99.9945	99.9900	99.9911	99.9890
PF値	14.0	14.5	13.7	14.2	13.8
撥水性 mm(水柱高)	550	1020	1020	80	550
常態引張強度 kN/m	1.27	1.35	1.27	0.25	0.25
湿潤引張強度 kN/m	0.42	0.45	0.42	0.10	0.10
殺菌率 %	試験法A	99.99以上	99.99以上	99	99
	試験法B	99.99以上	99.99以上	99	99
	試験法C	99.99以上	99.99以上	99	99

実施例4の濾材4Aは、実施例1の濾材1Aに比較して撥水撥油剤も併用したものである。撥水撥油剤の使用量が0.03重量%であるために、殺菌率および湿潤引張強度を低下させることなく、卓越した撥水性を達成している。撥水撥油剤を3重量%と多量に使用した比較例4の濾材4Yでは、殺菌率が実施例4と比較して100倍低下した。カチオン性合成樹脂バインダーを使用する比較例4の濾材に対して、バインダーをノニオン性バインダーに交換した比較例5の濾材5Yは殺菌性を全く示さず、かつ湿潤引張強度も0.10kN/mに著しく低下した。

撥水剤は繊維上の親水性基（水酸基）を消滅することにより、撥水効果を達成するものと思われる。

結果 3 :

	5A	6X	7X	8X
原料繊維	水酸基を有するレーヨン繊維 湿紙	水酸基を有するレーヨン繊維 湿紙	水酸基を有するレーヨン繊維 湿紙	水酸基を有するレーヨン繊維 湿紙
中性能濾材	中性能濾材	中性能濾材	中性能濾材	中性能濾材
バインダー	カチオン性	カチオン性	無し	ノニオン性
酵素	修飾酵素	無し	修飾酵素	修飾酵素
圧力損失 Pa	2.3	2.9	2.6	2.2
0.3 μ mDOP捕集効率 %	12.50	15.00	10.90	11.80
PF値	24.7	23.8	24.5	24.3
撥水性 mm(水柱高)	300	50	160	60
常態引張強度 kN/m	1.90	0.88	0.01以下	0.39
湿潤引張強度 kN/m	0.22	0.06	0.01以下	0.04
殺菌率 %	試験法A	99.99以上	効果無し	99.99以上
	試験法B	99.99以上	効果無し	99.99以上
	試験法C	99.99以上	効果無し	99.99以上

アニオン極性を有する官能基として水酸基をもつレーヨン繊維においても、ガラス繊維の場合と同様に、カチオン性修飾酵素とカチオン性合成樹脂バインダーの組み合わせにより、優れた殺菌性を維持しつつ撥水性、常態引張強度、湿潤引張強度のすべてに於いて顕著な効果を得た。比較例 6 ～ 8 は修飾酵素のない濾材 6 X、バインダーのない濾材 7 X およびバインダーがイオン性ではない濾材 8 X の点で実施例 5 の濾材 5 A と相違しており、いずれも所望の性質を達成することができていない。即ち、濾材 6 X は撥水性も殺菌性もなく、濾材 7 X は湿潤引張強度および常態引張強度もなく、そして濾材 8 X は殺菌率が実施例 5 A の場合の 100 倍もなく、撥水性も湿潤引張強度も非常に低い。

結果 4 :

	6A	9X	10X
原料繊維	水酸基を有するガラス繊維	水酸基を有するガラス繊維	水酸基を有するガラス繊維
	湿紙	湿紙	湿紙
	HEPA濾材	HEPA濾材	HEPA濾材
バインダー	カチオン性	ノニオン性	アニオン性
酵素	修飾酵素	修飾酵素	修飾酵素
圧力損失 Pa	290	283	288
0.3 μ mDOP捕集効率 %	99.9945	99.9909	99.9937
PF値	14.4	14.0	14.3
撥水性 mm(水柱高)	570	100	60
常態引張強度 kN/m	1.27	0.29	0.22
湿潤引張強度 kN/m	0.42	0.10	0.10
殺菌率 %	試験法A	99	99
	試験法B	99	99
	試験法C	99	99

実施例 6 の濾材 6 A は、アニオン極性を有する濾材繊維にカチオン極性を有する修飾酵素およびカチオン性合成樹脂バインダーを使用した例であり、この場合には優れた殺菌性、湿潤引張強度および撥水性が達成されている。ノニオン性合成樹脂バインダーを使用した比較例 9 の濾材 9 X およびアニオン極性を有する濾材繊維と同じアニオン性の合成樹脂バインダーを使用した比較例 10 の濾材 10 X の場合には、殺菌性、湿潤引張強度および撥水性が非常に悪い。

結果 5 :

	7A	11X	12X
原料繊維	水酸基を有するガラス繊維	水酸基を有するガラス繊維	水酸基を有するガラス繊維
	湿紙	湿紙	湿紙
	HEPA濾材	HEPA濾材	HEPA濾材
バインダー	カチオン性	カチオン性	カチオン性
酵素	修飾酵素	修飾酵素	修飾酵素
ローリッドライターの乾燥温度	120	50	230
圧力損失 Pa	288	275	282
0.3 μ mDOP捕集効率 %	99.9927	99.9987	99.9905
PF値	14.1	13.9	14.0
撥水性 mm(水柱高)	530	120	700
常態引張強度 kN/m	1.33	1.03	1.90
湿潤引張強度 kN/m	0.42	0.11	0.69
殺菌率 %	試験法A	99.99以上	90
	試験法B	99.99以上	90
	試験法C	99.99以上	90

比較例 11 に於いて、乾燥工程の温度が 50℃ では濾材繊維に修飾酵素の共有結合等による固定化やカチオン性合成樹脂バインダーの強度発現が完全に進行しない為、耐水性を示す湿潤引張強度並びに撥水性の発現が弱い（濾材 11X）。又、比較例 12 に於いて、乾燥温度が 230℃ では修飾酵素の殺菌性が低下してしまう（濾材 12X）。したがって、乾燥工程の温度は 80～220℃ が最適であることがわかった。

結果 6 :

	8A	13 X
原料繊維	アミノ基を有するイオン交換	アミノ基を有するイオン交換
	湿紙	湿紙
	中性能濾材	中性能濾材
バインダー	アニオン性	ノニオン性
酵素	修飾酵素	修飾酵素
圧力損失 Pa	1.0	0.9
0.3 μ mDOP捕集効率 %	5.70	5.20
PF値	25.0	25.2
撥水性 mm(水柱高)	520	50
常態引張強度 kN/m	1.33	0.29
湿潤引張強度 kN/m	0.37	0.04
殺菌率 %	試験法A	99.99以上
	試験法B	99.99以上
	試験法C	99.99以上

実施例 8 の濾材 8A と比較例 13 の濾材 13X とを比較すると、使用する濾材繊維の官能基がカチオン極性を有するアミノ基の場合には、アニオン性修飾酵素お

よびアニオン性合成樹脂バインダーを使用していることによって優れた殺菌性および湿潤引張強度が達成されることが判る。

結果 7 :

	1A	9A	10A	11A	1X	
原料繊維	水酸基を有するガラス繊維	水酸基を有するガラス繊維	水酸基を有するガラス繊維	水酸基を有するガラス繊維70%とアミノ基を有するイオン交換繊維30%	水酸基を有するガラス繊維	
	湿紙	湿紙	湿紙	湿紙	湿紙	
	HEPA濾材	HEPA濾材	HEPA濾材	HEPA濾材	HEPA濾材	
バインダー	カチオン性	カチオン性	カチオン性	カチオン性	カチオン性	
酵素	修飾酵素	修飾酵素	修飾酵素	修飾酵素	無し	
圧力損失 Pa	285	290	280	220	285	
0.3μmDOP捕集効率 %	99.9914	99.9937	99.9917	99.9915	99.9914	
PF値	14.0	14.2	14.3	14.3	14.0	
撥水性 mm(水柱高)	550	540	1250	620	50	
常態引張強度 kN/m	1.27	1.18	1.45	1.20	0.64	
湿潤引張強度 kN/m	0.42	0.38	0.55	0.40	0.10	
殺菌率 %	試験法A	99.99以上	99.99	99.99	99.99以上	効果無し
	試験法B	99.99以上	99.99	99.99	99.99以上	効果無し
	試験法C	99.99以上	99.99	99.99	99.99以上	効果無し

実施例 9 の濾材 9 A は、修飾酵素の付与率を下げると、殺菌性は低下するが、殺菌率 99.9% 以上は得られることを実証している。

実施例 10 の濾材 10 A は、カチオン性合成樹脂バインダーの付与率を上げると、殺菌性は低下するが、殺菌率 99.9% 以上は得られることを実証している。

実施例 11 の濾材 11 A は、アニオン極性を有する官能基として水酸基をもつガラス繊維とカチオン極性を有する官能基としてアミノ基をもつイオン交換繊維を混合しても、ガラス繊維全体としてのイオン極性がカチオン性修飾酵素およびカチオン性合成樹脂バインダーのイオン極性と対極するアニオン性であれば、十分な撥水性、湿潤引張強度および殺菌性が達成される。

請求の範囲

1. 官能基を有する濾材繊維全体のイオン極性と対極するイオン極性を有し、かつ殺菌性を有する修飾酵素と、修飾酵素と同様に対極するイオン極性を有するイオン性合成樹脂バインダーとから成る混合物を上記濾材繊維に付与して成る、常態引張強度および耐水性を示す湿潤引張強度並びに撥水性をもった、殺菌性を有する空気浄化用濾材。

2. 官能基を有する濾材繊維が、アニオン極性を有する水酸基およびカルボキシル基、カチオン極性を有するアミノ基およびイミノ基よりなる群の内の少なくとも1種の官能基を有する無機繊維、天然繊維あるいはその誘導体、有機合成繊維のうちの少なくとも1種である、請求項1に記載の空気浄化用濾材。

3. 濾材繊維が、ボロン・シリカガラス繊維、アルキルアミンガラス繊維およびシリカアルミナ繊維よりなる群から選ばれたる無機繊維；レーヨン繊維、綿繊維、麻繊維、毛繊維である非木材繊維および木材繊維よりなる群から選ばれる天然繊維あるいはその誘導体；ポリアミド繊維、ポリビニルアルコール繊維、アセテート繊維、ポリアクリルアミド繊維およびそれら共重合体の繊維よりなる群から選ばれる有機合成繊維から選択されるアニオン極性を有する水酸基およびカルボキシル基、カチオン極性を有するアミノ基およびイミノ基よりなる群の内の少なくとも1種の官能基を有する少なくとも1種の繊維である、請求項1または2に記載の空気浄化用濾材。

4. 濾材繊維の官能基に固定化する修飾酵素は、臭化N置換カルバマート、臭化N置換イミドカルボナート、臭化アセチルとトリアセチルセルロース、ジメチルアミノエチル、ジエチルアミノエチル、プロタミン、ポリエチレンイミン、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、ポリリジン、ポリオルニチン、デキストラン、デキストラン硫酸、デキストリンおよびコンドロイチン硫酸の内から選ばれる少なくとも1種の修飾酵素である、請求項1～3のいずれか一つに記載の空気浄化用濾材。

5. 修飾される酵素が、 β -1,3- グルカナーゼ、キチナーゼ、リゾチーム、プロテアーゼ、グリコシラーゼ、 β -ガラクトシダーゼ、エンド- β -N-アセチルグルコサミニダーゼおよびエンドリシンの内から選ばれる少なくとも1種である、請求項1～3のいずれか一つに記載の空気浄化用濾材。

6. イオン性合成樹脂バインダーが、カチオン性またはアニオン性であるアクリル樹脂、ウレタン樹脂、酢酸ビニル樹脂、SBR樹脂、エポキシ樹脂、ポリビニルアルコール樹脂のうち少なくとも1種のイオン性合成樹脂バインダーである、請求項1～5のいずれか一つに記載の空気浄化用濾材。

7. 修飾酵素が濾材重量に対して0.01重量%以上である、請求項1～6のいずれか一つに記載の空気浄化用濾材。

8. イオン性合成樹脂バインダーが濾材重量に対して0.1～10.0重量%である、請求項1～7のいずれか一つに記載の空気浄化用濾材。

9. MIL-F-51079Cに測定法が規定されている完成濾材の常態引張強度が、濾材縦方向0.45kN/m以上、横方向0.35kN/m以上である、請求項1～8のいずれか一つに記載の空気浄化用濾材。

10. MIL-F-51079Cに測定法が規定されている完成濾材の湿潤引張強度が、濾材の横方向で0.176kN/m以上である、請求項1～9のいずれか一つに記載の空気浄化用濾材。

11. 濾材繊維がガラス繊維を主体とする完成濾材の、MIL-282に規定される撥水性が、150mm（水柱高）以上である、請求項1～10のいずれか一つに記載の空気浄化用濾材。

12. 濾材繊維がレーヨン繊維、綿繊維、麻繊維、毛繊維である非木材繊維および木材繊維よりなる群から選ばれる天然繊維あるいはその誘導体；ポリアミド繊維、ポリビニルアルコール繊維、アセテート繊維、ポリアクリルアミド繊維およびそれら共重合体の繊維よりなる群から選ばれる有機合成繊維を主体とする完成濾材の、MIL-282に規定される撥水性が、100mm（水柱高）以上である、請求項1～10のいずれか一つに記載の空気浄化用濾材。

13. 殺菌率が99.9%以上である、請求項1～12のいずれか一つに記載の空気浄化用濾材。

14. 修飾酵素およびイオン性合成樹脂バインダーの他に撥水剤が付与された、請求項1～13のいずれか一つに記載の空気浄化用濾材。

15. 撥水剤の付与量が濾材重量を基準として0.1重量%以下である、請求項14に記載の空気浄化用濾材。

16. イオン性合成樹脂バインダーに加えて、内添用繊維状バインダーを併用する、請求項1～14のいずれか一つに記載の空気浄化用濾材。

17. 請求項1～16のいずれか一つに記載の空気浄化用濾材を製造する方法において、官能基を有する濾材繊維の配合スラリーの調成後、湿式抄紙機を用いてスラリーから脱水形成した湿紙またはこれを乾燥した乾紙に、修飾酵素とイオン性合成樹脂バインダー並びに場合によっては撥水剤を付与する、上記方法。

18. 修飾酵素とイオン性合成樹脂バインダー並びに場合によっては撥水剤を付与した湿紙または乾紙を80～220℃の温度で乾燥する、請求項17に記載の方法。

補正書の請求の範囲

[2003年5月7日 (07. 05. 03) 国際事務局受理：出願当初の請求の範囲
4は補正された；他の請求の範囲は変更なし。(2頁)]

1. 官能基を有する濾材繊維全体のイオン極性と対極するイオン極性を有し、かつ殺菌性を有する修飾酵素と、修飾酵素と同様に対極するイオン極性を有するイオン性合成樹脂バインダーとから成る混合物を上記濾材繊維に付与して成る、常態引張強度および耐水性を示す湿潤引張強度並びに撥水性をもった、殺菌性を有する空気浄化用濾材。

2. 官能基を有する濾材繊維が、アニオン極性を有する水酸基およびカルボキシル基、カチオン極性を有するアミノ基およびイミノ基よりなる群の内の少なくとも1種の官能基を有する無機繊維、天然繊維あるいはその誘導体、有機合成繊維のうちの少なくとも1種である、請求項1に記載の空気浄化用濾材。

3. 濾材繊維が、ボロン・シリカガラス繊維、アルキルアミンガラス繊維およびシリカアルミナ繊維よりなる群から選ばれたる無機繊維；レーヨン繊維、綿繊維、麻繊維、毛繊維である非木材繊維および木材繊維よりなる群から選ばれる天然繊維あるいはその誘導体；ポリアミド繊維、ポリビニルアルコール繊維、アセテート繊維、ポリアクリルアミド繊維およびそれら共重合体の繊維よりなる群から選ばれる有機合成繊維から選択されるアニオン極性を有する水酸基およびカルボキシル基、カチオン極性を有するアミノ基およびイミノ基よりなる群の内の少なくとも1種の官能基を有する少なくとも1種の繊維である、請求項1または2に記載の空気浄化用濾材。

4. (補正後) 濾材繊維の官能基に固定化する修飾酵素は、臭化N置換カルバマート、臭化N置換イミドカルボナート、臭化アセチルとトリアセチルセルロース、ジメチルアミノエチル、ジエチルアミノエチル、プロタミン、ポリエチレンイミン、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、ポリリジン、ポリオルニチン、デキストラン、デキストラン硫酸、デキストリンおよびコンドロイチン硫酸の内から選ばれる少なくとも1種で修飾された1種以上の修飾酵素である、請求項1～3のいずれか一つに記載の空気浄化用濾材。

5. 修飾される酵素が、 β -1,3- グルカナーゼ、キチナーゼ、リゾチーム、プロテアーゼ、グリコシラーゼ、 β -ガラクトシダーゼ、エンドー β -N-ア

セチルグルコサミニダーゼおよびエンドリシンの内から選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 1 ～ 3 のいずれか一つに記載の空気浄化用濾材。

条約第 19 条(1)に基づく説明書

請求の範囲第 4 項は、列挙された化合物が修飾酵素でなく、修飾酵素を生成するための修飾用化合物であることを明確にした。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/10765

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01D39/14, B01D39/16, B01D39/18, B01D39/20, A61L9/00,
A61L9/01, D21H27/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01D39/14, B01D39/16, B01D39/18, B01D39/20, A61L9/00,
A61L9/01, D21H27/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 958851 A1 (Nikki-Universal Co., Ltd.), 24 November, 1999 (24.11.99), Full text & WO 98/04334 A1	1-18
A	JP 2-041166 A (New Japan Radio Co., Ltd.), 09 February, 1990 (09.02.90), Claims; page 2, upper left column, line 18 to lower left column, line 16 (Family: none)	1-18
A	JP 2-291264 A (NGK Insulators, Ltd.), 03 December, 1990 (03.12.90), Claims; page 1, lower right column, line 6 to page 2, upper right column, line 3 (Family: none)	1-18

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search 15 January, 2003 (15.01.03)	Date of mailing of the international search report 04 February, 2003 (04.02.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01D39/14, B01D39/16, B01D39/18, B01D39/20,
A61L9/00, A61L9/01, D21H27/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01D39/14, B01D39/16, B01D39/18, B01D39/20,
A61L9/00, A61L9/01, D21H27/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996
日本国公開実用新案公報 1971-2003
日本国登録実用新案公報 1994-2003
日本国実用新案登録公報 1996-2003

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 958851 A1 (NIKKI-UNIVERSAL CO., LTD.), 1999. 11. 24, 全文 & WO 98/04334 A1	1-18
A	JP 2-041166 A (新日本無線株式会社), 1990. 02. 09, 特許請求の範囲, 第2頁左上欄第18行- 左下欄第16行, (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2-291264 A (日本碍子株式会社), 1990. 12. 03, 特許請求の範囲, 第1頁右下欄第6行-第 2頁右上欄第3行, (ファミリーなし)	1-18

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15. 01. 03

国際調査報告の発送日

04.02.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

新居田 知生

4Q

8618

電話番号 03-3581-1101 内線 6424

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.